

Verfahren zum Beizen metallischer Oberflächen unter Verwendung von alkoxylierten Alkinolen

IA P20 Rec of CIPU 30 MAR 2006

Beschreibung

5

Vorliegende Anmeldung betrifft ein Verfahren zum Beizen metallischer Oberflächen durch Behandlung der metallischen Oberfläche mit einer Zusammensetzung, welche Wasser, mindestens eine Säure, ein Alkinalkoxylat sowie optional weitere Zusatzstoffe umfasst. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Alkinalkoxylat zusammen mit einem Komplexbildner eingesetzt.

10

Beim Beizen wird die Oberfläche eines Materials mit einer Beize behandelt und dadurch auf chemischem Wege verändert. Hierbei werden unerwünschte Oberflächenschichten entfernt sowie gegebenenfalls Schutz- oder Effektschichten aufgebaut. Bei metallischen Oberflächen dient Beizen vor allem der Entfernung verschiedener Oxidschichten, wie beispielsweise Rost oder Zunderschichten, und/oder anderer Verunreinigungen wie beispielsweise Fetten, Ölen oder Kalk von der Oberfläche und/oder zum Aktivieren und/oder Schützen der Oberfläche. Ein Beispiel für eine Schutzbehandlung ist eine saure Phosphatierung einer Eisen- oder Stahloberfläche. Wesentliches Element ist auch hier ein Beizangriff auf das Metall. Bei einer Phosphatierung mit einer sauren Zn-Phosphatlösung werden durch den Beizangriff der Säure auf das Metall unmittelbar an der Metalloberfläche viele H^+ -Ionen verbraucht, wodurch der pH-Wert lokal ansteigt. Erst hierdurch wird das Löslichkeitsprodukt für Zinkphosphat überschritten, so dass sich Zinkphosphat in dünner Schicht auf der Oberfläche abscheidet.

25

Zum Beizen werden wässrige, anorganische oder organische Säuren, insbesondere Salzsäure, Phosphorsäure oder Schwefelsäure sowie in der Regel Hilfsmittel, wie beispielsweise Tenside eingesetzt. Wenngleich die Säure die Oberflächenschichten sowie gegebenenfalls auch das Metall selbst angreifen soll, ist es in aller Regel unerwünscht, wenn zu große Mengen Metall gelöst werden. Zum Einen wird hierbei viel Beizsäure verbraucht und die Beize mit gelösten Metallionen verunreinigt. Das Beizbad muss dementsprechend häufig erneuert werden. Zum anderen kann aber auch die Oberfläche - insbesondere bei Eisen oder Nickel- durch sogenannte Wasserstoffversprödung beschädigt werden. Daher werden Zubereitungen zum Beizen üblicherweise Beizinhibitoren zugesetzt, die das Auflösen des Grundmaterials verhindern oder zumindest stark verlangsamen sollen, ohne die Auflösung der Oberflächenschichten wesentlich zu behindern. Beizen unter Verwendung von Inhibitoren wird auch gelegentlich „Sparbeizen“ genannt.

40

Es ist bekannt, als Beizinhibitoren Alkinole, wie beispielsweise 2-Butin-1,4-diol, 1-Propin-3-ol oder 1-Ethynyl-Cyclohexanol einzusetzen. Beispielhaft sei auf US 3,658,720, US 3,969,260 oder JP-A 60-208 487 verwiesen. WO 99/32687 offenbart

die Verwendung von 2-Butin-1,4-diol als Inhibitor bei der saueren Phosphatierung von einseitig verzinktem Stahlband.

Bei Umgang mit Alkinolen muss besondere Vorsicht gewahrt werden. 2-Butin-1,4-diol
5 und 1-Propin-3-ol sind als toxisch bzw. krebserzeugend eingestuft.

Alkinalkoxylate sind prinzipiell bekannt, beispielsweise aus DE-A 22 41 155. Sie werden unter anderem als Glanzzusätze bei der galvanischen Abscheidung von Nickel oder Cobalt eingesetzt, wie von US 3,804,727, 3,814,674 oder US 4,832,802 offenbart.
10 Alkoxylierte Alkinole sind nicht als toxisch oder krebserzeugend eingestuft.

US 3,004,925 offenbart die Verwendung von ethoxylierten Butindiol-Derivaten sowie ethoxylierten Propinol-Derivaten als Korrosionsinhibitor in wässrigen Lösungen. Die OH-Gruppen sind jeweils mit $-(CH_2-CH_2O)_x$ -Gruppen modifiziert, wobei x den Wert von
15 3 bis 25 aufweist. Weiterhin weisen die offenbarten Alkinole zusätzlich eine oder mehrere Alkyl-, Aryl-, Cycloalkyl- und Aralkylgruppen auf. Unsubstituiertes Butindiol oder Propargylalkohol ist nicht offenbart.

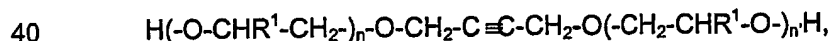
US 5,215,675 offenbart Zusammensetzungen zum Entfernen von Lacken von Oberflächen, welche 10 bis 50 % Wasser, 3 bis 15 % eines Peroxids sowie 40 bis 70 % Ethyl-
20 lactat aufweisen. Die Zusammensetzung kann weiterhin optional auch ethoxyliertes Butindiol als Korrosionsinhibitor sowie eine Säure aufweisen. In einer weiteren Ausführungsform wird eine Zusammensetzung offenbart, die 55 bis 60 % Butyrolacton, 30 bis 32 % wässriges Wasserstoffperoxid, 9,5 % Ameisensäure, 1% ethoxyliertes Butandiol,
25 0,5 % Na_4EDTA sowie 4 % Tenside umfasst.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein Verfahren zum Beizen metallischer Oberflächen bereit zu stellen, bei dem Butindiol oder Propinol durch geeignete Ersatz-
stoffe ersetzt sind, und bei dem dennoch eine bessere Beizinhibierung erzielt wird.
30 Demgemäß wurde ein Verfahren zum Beizen metallischer Oberflächen gefunden, bei dem man die metallische Oberfläche mit einer sauren wässrigen Zubereitung behandelt, welche mindestens die folgenden Komponenten umfasst:

- (a) 60 bis 99,99 Gew. % einer Mischung aus Wasser und mindestens einer Säure,
35
(b) 0,01 bis 2 Gew. % mindestens eines Alkinalkoxylates der allgemeinen Formel



oder



wobei die Reste R^1 jeweils unabhängig voneinander für H oder Methyl und die Indices n und n' unabhängig voneinander für 1 bis 10 stehen, sowie

(c) 0 bis 38 Gew. % eines oder mehrerer Zusatz- und/oder Hilfsstoffe.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Beizinhibitor in Kombination mit einem wasserlöslichen Komplexbildner eingesetzt.

Zu der Erfindung ist im Einzelnen das Folgende auszuführen:

- 10 Das erfindungsgemäße Verfahren kann grundsätzlich zum Beizen metallischer Oberflächen verschiedenster Art eingesetzt werden. Bei den Metallen kann es sich um reine Metalle wie auch um Legierungen handeln. Beispiele umfassen Oberflächen aus Eisen, Gusseisen, Stahl, Nickel, Zink, Messing oder Aluminium, wobei jeweils die oberste Metallschicht, welche in direkten Kontakt mit der Zubereitung tritt, gemeint ist. Bei der
- 15 metallischen Oberfläche kann es sich beispielsweise auch um oberflächenvergütete Stähle, wie heiß- oder galvanisch verzinkte Stähle handeln. Das Verfahren ist insbesondere zum Beizen von Oberflächen aus (Guss-) Eisen, Stahl oder Aluminium geeignet, ganz besonders bevorzugt für Stahloberflächen. Das Verfahren ist insbesondere zum Beizen der Oberfläche von Bandmetallen, wie beispielsweise Stahl- oder Aluminiumbändern geeignet.
- 20

- Bei den metallischen Oberflächen kann es sich sowohl um Außenflächen metallischer Materialien handeln, wie beispielsweise die Oberfläche von metallischen Bändern, Blechen oder auch unregelmäßig geformten Werkstücken wie beispielsweise Maschinenteile. Es kann sich aber auch um Innenflächen handeln, wie beispielsweise die inneren
- 25 Flächen von Rohrleitungen, Kesseln, chemischen Anlagen oder dergleichen.

- Beim erfindungsgemäßen Verfahren zum Beizen werden unerwünschte Oberflächenschichten und Verunreinigungen entfernt sowie gegebenenfalls Schutz- und/oder Effektschichten aufgebaut. Der Begriff „Beizen“ schließt das Phosphatieren von metallischen Oberflächen mit ein. Bei unerwünschten Oberflächenschichten kann es sich insbesondere um anorganische Schichten, beispielsweise weitgehend oxidische Schichten wie Rostschichten, Zunderschichten oder um Schichten handeln, die beim Walzen von Metallen, beispielsweise von Stahl gebildet werden. Es kann sich auch um
- 30 zum temporären Korrosionsschutz aufgetragenen Schichten handeln, wie beispielsweise Phosphatschichten oder um Schichten anderer Materialien, beispielsweise Carbo-natschichten wie Kalkschichten oder Patinaschichten. Bei unerwünschten Schichten kann es sich weiterhin auch um dünne Schichten organischer Materialien wie beispielsweise Fett- oder Ölschichten handeln.
- 35

Die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzte Zubereitung umfasst als Komponente (a) Wasser sowie mindestens eine Säure in einer Menge von zusammen 60 – 99,99 Gew. %. Die Prozentangaben beziehen sich hier und im Folgenden immer auf die Menge aller Komponenten der Zubereitung.

5

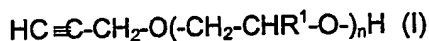
Bevorzugt beträgt die Gesamtmenge von Wasser und Säure 70 bis 99,99 Gew. % und ganz besonders bevorzugt 80 bis 99,99 Gew. %.

Bei der Säure kann es sich um eine anorganische Säure wie beispielsweise Salzsäure, hypo- und chlorige Säure, Schwefelsäure, Phosphorsäure oder phosphorige Säure oder auch um eine organische Säure wie beispielsweise Ameisensäure, Methansulfonsäure, Essigsäure, Zitronensäure, Bernsteinsäure oder Amidosulfonsäure handeln. Selbstverständlich können auch Gemische verschiedener Säuren eingesetzt werden, beispielsweise Gemische aus Salzsäure und Phosphorsäure. Bevorzugt handelt es sich bei der Säure um Salzsäure, Schwefelsäure, Methansulfonsäure oder Phosphorsäure.

Die jeweilige Menge an Wasser und Säure richtet sich einerseits nach dem gewünschten Einsatzzweck der Zubereitung und auch nach Art der Säure. Während bei der Verwendung von Phosphorsäure das Lösemittel in besonderen Fällen ausschließlich aus konzentrierter (d.h. 85 %iger) Phosphorsäure bestehen kann, so sind bei Verwendung anderer Säuren als Phosphorsäuren stärkere Verdünnungen vorteilhaft. Sofern von Phosphorsäure verschiedene Säuren eingesetzt werden, umfasst die Zubereitung in der Regel mindestens 50 Gew. % Wasser, bevorzugt mindestens 60 Gew. % Wasser.

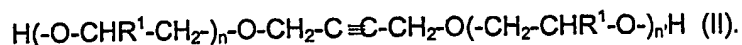
Die Gesamtmenge an Wasser in der Zubereitung berechnet sich hierbei als Summe aus dem Wasser, welches zusammen mit der Säure zugegeben wird, und aus dem welches in reiner Form oder in Form von Lösungen anderer Materialien zugegeben wird.

Bei der Komponente (b) in der für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Zubereitung handelt es sich um 0,01 bis 2 Gew. % mindestens eines Alkinalkoxylates der allgemeinen Formel



35

oder



Die Indices n und n' steht unabhängig voneinander für 1 bis 10. Es ist dem Fachmann bekannt, dass derartige Alkoxygruppen insbesondere durch Oxalkylierung oder ausgehend von technischen Polyglykolen erhältlich sind. Die genannten Werte für n stehen

somit für durchschnittliche Kettenlängen, wobei der Durchschnittswert selbstverständlich nicht eine natürliche Zahl sein muss, sondern auch eine beliebige rationale Zahl sein kann. Bevorzugt handelt es sich bei n und n' und eine Zahl von 1 bis 3.

- 5 Die Reste R^1 in (I) und (II) stehen jeweils unabhängig voneinander für H oder Methyl. Bei den Alkylenoxygruppen kann es sich um ausschließlich von Ethylenoxid-Einheiten abgeleitete Gruppen handeln oder um ausschließlich von Propylenoxid abgeleiteten Gruppen. Selbstverständlich kann es sich aber auch um Gruppen handeln, die sowohl Ethylenoxid-Einheiten wie Propylenoxid-Einheiten aufweisen.

10

Bevorzugt handelt es sich um Polyoxypropyleneinheiten

Selbstverständlich können auch Mischungen von (I) und (II) und/oder Mischungen verschiedener Verbindungen (I) oder verschiedener Verbindungen (II) eingesetzt werden.

- 15 Bevorzugt wird Verbindung (I) eingesetzt.

- Bevorzugt werden 0,05 bis 2 Gew. % (I) und/oder (II) eingesetzt und besonders bevorzugt 0,075 bis 1,5 Gew. % und besonders bevorzugt 0,1 bis 1,0 Gew. %. Alle Konzentrationsangaben beziehen sich auf die einsatzfertige Zusammensetzung. Es ist selbstverständlich möglich, zunächst ein Konzentrat herzustellen, welches erst vor Ort auf die gewünschte Konzentration verdünnt wird.

20

- Die Menge an (I) und/oder (II) hängt auch von der Art und Menge der eingesetzten Säure ab und der Temperatur ab, bei der die Zubereitung eingesetzt werden soll. Je höher die Säurekonzentration, desto höher sollte im Regelfalle auch die jeweils verwendete Konzentration des Beizinhibitors (I) und/oder (II) sein. Je höher die Temperatur, desto höher sollte im Regelfalle auch die Konzentration des Beizinhibitors sein. Zum Einsatz bei Raumtemperatur haben sich die im Folgenden angegebenen Mengen besonders bewährt:

30

Menge an Säure [Gew. %]	Beizinhibitor [Gew. %]
5	0,03 - 0,1
10	0,05 - 0,2
15	0,1 - 0,3
20	0,15 - 0,4

Die eingesetzten Verbindungen sind in bekannter Art und Weise durch Oxalkylierung von Butindiol oder Propargylalkohol erhältlich, wie beispielsweise in DE-A 22 41 155 oder US 3,814,674 beschrieben.

35

Die zum Verfahren eingesetzte Zubereitung umfasst im Regelfalle weiterhin einen oder mehrere Zusatz- bzw. Hilfsstoffe, auch wenn deren Zusatz nicht in jedem Falle absolut zwingend ist.

Die Menge derartiger Zusätze beträgt 0 bis 38 Gew. %, bevorzugt 0,01 bis 30 Gew. %
5 und besonders bevorzugt 0,1 bis 20 Gew. %.

Bei Hilfsstoffen handelt es sich insbesondere um 0,01 Gew. % bis 20 Gew. % mindestens einer oberflächenaktiven Substanz. Bevorzugt werden 0,1 bis 10 Gew. % und besonders bevorzugt 0,5 bis 8 Gew. % der oberflächenaktiven Substanz eingesetzt.

10 Beispiele geeigneter oberflächenaktiver Substanzen umfassen übliche anionische, kationische oder nichtionische Tenside.

Als nichtionische Tenside eignen sich dabei vor allem:

- 15 - Alkoxylierte C₈-C₂₂-Alkohole, wie Fettalkoholalkoxylate, Oxoalkoholalkoxylate und Guerbet-alkoholethoxylate: Die Alkoxylierung kann mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid erfolgen. Es können Blockcopolymerisate oder statistische Copolymere vorliegen. Pro mol Alkohol enthalten sie üblicherweise 2 bis 50 mol, vorzugsweise 3 bis 20 mol, mindestens eines Alkylenoxids. Bevorzugtes Alkylenoxid ist Ethylenoxid. Die Alkohole haben vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoff-
20 atome.
- Alkylphenolalkoxylate, insbesondere Alkylphenoethoxylate, die C₆-C₁₄-Alkylketten und 5 bis 30 mol Alkylenoxid/mol enthalten.
- 25 - Alkylpolyglucoside, die C₈-C₂₂, vorzugsweise C₁₀-C₁₈-Alkylketten und in der Regel 1 bis 20, vorzugsweise 1,1 bis 5, Glucosideinheiten enthalten.
- N-Alkylglucamide, Fettsäureamidalkoxylate, Fettsäurealkanolamidalkoxylate sowie Blockcopolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid.
30

Geeignete anionische Tenside sind beispielsweise:

- 35 - Sulfate von (Fett)alkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18, Kohlenstoffatomen, insbesondere C₉-C₁₁-Alkoholsulfate, C₁₂-C₁₄-Alkoholsulfate, C₁₂-C₁₈-Alkohol-sulfate, Laurylsulfat, Cetylsulfat, Myristylsulfat, Palmitylsulfat, Stearylsulfat und Talgfettalkoholsulfat.
- Sulfatierte alkoxylierte C₈-C₂₂-Alkohole (Alkylethersulfate): Verbindungen dieser
40 Art werden beispielsweise dadurch hergestellt, daß man zunächst einen C₈-C₂₂, vorzugsweise einen C₁₀-C₁₈-Alkohol, z.B. einen Fettalkohol, alkoxyliert und das

Alk-oxylierungsprodukt anschließend sulfatiert. Für die Alkoxylierung verwendet man vorzugsweise Ethylenoxid.

- 5 - Lineare C₈-C₂₀-Alkylbenzolsulfonate (LAS), vorzugsweise lineare C₉-C₁₃-Alkylbenzolsulfonate und -Alkyltoluolsulfonate.
- Alkansulfonate, insbesondere C₈-C₂₄-, vorzugsweise C₁₀-C₁₈-Alkansulfonate.
- Seifen, wie die Na- und K-Salze von C₈-C₂₄-Carbonsäuren.

10

Die anionischen Tenside werden vorzugsweise in Form von Salzen zugegeben. Geeignete Kationen sind dabei z.B. Alkalimetallionen, wie Natrium, Kalium und Lithium, und Ammoniumsalze, wie Hydroxyethylammonium-, Di(hydroxyethyl)-ammonium- und Tri(hydroxyethyl)ammoniumsalze.

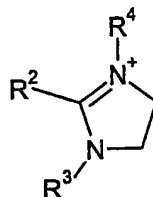
15

Als besonders geeignete kationische Tenside seien genannt:

- C₇-C₂₅-Alkylamine;
- 20 - N,N-Dimethyl-N-(hydroxy-C₇-C₂₅-alkyl)ammoniumsalze;
- mit Alkylierungsmitteln quaternisierte Mono- und Di-(C₇-C₂₅-alkyl)dimethylammoniumverbindungen;
- 25 - Esterquats, insbesondere quaternäre veresterte Mono-, Di- und Trialkanolamine, die mit C₈-C₂₂-Carbonsäuren verestert sind;
- Imidazolinquats, insbesondere 1-Alkylimidazoliniumsalze der Formeln III oder IV



III



IV

30

in denen die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 35 R² C₁-C₂₅-Alkyl oder C₂-C₂₅-Alkenyl;
- R³ C₁-C₄-Alkyl oder Hydroxy-C₁-C₄-alkyl;

R^4 C₁-C₄-Alkyl, Hydroxy-C₁-C₄-alkyl oder ein Rest $R^4-(CO)-X-(CH_2)_p-$
(X: -O- oder -NH-; p: 2 oder 3),

wobei mindestens ein Rest R^2 C₇-C₂₂-Alkyl ist.

5

Selbstverständlich können auch mehrere verschiedene Tenside eingesetzt werden. Der Fachmann trifft unter den oberflächenaktiven Substanzen je nach der gewünschten Anwendung eine geeignete Auswahl. Rezepturvorschläge können der einschlägigen Literatur entnommen werden, beispielsweise der Technischen Information der

10 BASF AG „Technische Reinigungsmittel“, Ausgabe Januar 1993.

Bevorzugt werden nichtionische Tenside eingesetzt.

Besonders bevorzugt umfasst die eingesetzte Zubereitung einen oder mehrere wasserlösliche Komplexbildner als weitere Komponenten. Die Komplexbildner wirken synergistisch mit dem Beizinhibitor zusammen. Es wurde gefunden, dass Komplexbildner als

15 Zusatz zu Beizsäuren den Abtrag von Metall beschleunigen. Werden sie jedoch in Kombination mit den erfindungsgemäß als Beizinhibitoren eingesetzten alkoxylierten Alkinolen eingesetzt, wird die inhibierende Wirkung des Beizinhibitors durch den Komplexbildner nicht vermindert, sondern im Gegenteil sogar noch verstärkt. In Versuchen

20 konnte die inhibierende Wirkung durch den Zusatz eines Komplexbildners um bis 60% verbessert werden.

Bei dem Komplexbildner handelt es sich um einen wasserlöslichen, mindestens zweizähnigen Liganden, der in der Lage ist Chelatkomplexe zu bilden. Der Ligand umfasst

25 saure Gruppen, bevorzugt COOH-Gruppen. Im Regelfalle weist der Komplexbildner zumindest zwei COOH-Gruppen auf. Bevorzugt handelt es sich um einen zwei- bis sechszähnigen Liganden, besonders bevorzugt um einen zwei- bis vierzähnigen Liganden. Dem Fachmann ist bekannt, dass die koordinierenden Gruppen in einem chelatbildenden Liganden so angeordnet sind, dass der Ligand zusammen mit dem Metall

30 einen oder auch mehrere Ringe ausbilden kann, insbesondere Fünfringe.

Der Ligand kann darüber hinaus noch andere Atome bzw. Gruppen aufweisen, welche zur Ausbildung koordinativer Bindungen zu Metallionen befähigt sind. Zu nennen sind hier insbesondere OH-Gruppen und stickstoffhaltige Gruppen wie primäre, sekundäre

35 und tertiäre Aminogruppen. Bevorzugt sind tertiäre Aminogruppen.

Bei zur Ausführung dieser Erfindung bevorzugten Komplexbildnern handelt es sich um Liganden, die sich von primäre Aminogruppen aufweisenden Verbindungen ableiten, bei denen die H-Atome an der Aminogruppe durch -CH₂-COOH-Gruppen substituiert

40 sind. Beispiele umfassen Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), Diethylentriaminpentaessigsäure (DTPA), Hydroxyethylethylendiamintriessigsäure (HEDTA), Nitrilotriessig-

säure (NTA) oder Methylglycindiessigsäure (MGDA). Bevorzugt werden zur Ausführung der vorliegenden Erfindung Ethylendiamintetraessigsäure und Methylglycindiessigsäure eingesetzt, und ganz besonders bevorzugt ist Methylglycindiessigsäure. Die Komplexbildner können in Form von Säuren oder auch in Form von Salzen eingesetzt werden.

Bei den Komplexbildnern kann es sich auch um polymere Komplexbildner handeln. Geeignete polymere Komplexbildner sind insbesondere solche, die sich von Polymeren ableiten, die primäre und/oder sekundäre Aminogruppen aufweisen und bei denen die H-Atome an den Aminogruppen ganz oder teilweise durch $-\text{CH}_2\text{-COOH}$ -Gruppen substituiert sind. Bevorzugte polymere Komplexbildner sind mit $-\text{CH}_2\text{-COOH}$ -Gruppen modifizierte Polyethylenimine. Im Regelfalle sollten mindestens 50 %, bevorzugt mindestens 60 % und besonders bevorzugt mindestens 75 % der H-Atome an den Aminogruppen substituiert sein. Die Herstellung derartiger polymerer Komplexbildner ist beschrieben in WO 2004/001099.

Dem Fachmann auf dem Gebiet wasserlöslicher Komplexbildner ist bekannt, dass die Löslichkeit COOH -Gruppen-haltiger Komplexbildner in Wasser vom pH-Wert abhängig sein kann. Als Bezugspunkt soll daher jeweils der für den jeweiligen Einsatzzweck gewünschte pH-Wert gewählt werden. Ein Komplexbildner, welcher bei einem bestimmten pH-Wert eine nicht ausreichende Löslichkeit für den vorgesehenen Einsatzzweck hat, kann bei einem anderen pH-Wert eine ausreichende Löslichkeit aufweisen.

Falls vorhanden, wird der Komplexbildner im Regelfalle in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew. % eingesetzt. Bevorzugt werden 0,1 bis 10 Gew. % und besonders bevorzugt 0,1 bis 5 Gew. % eingesetzt.

Das Gewichtsverhältnis von Komplexbildner zum Beizinhibitor beträgt im Regelfalle 100:1 bis 1:100, bevorzugt 50:1 bis 1:50 und besonders bevorzugt 5:1 bis 1:10. In Abhängigkeit von der Säurekonzentration haben sich zum Einsatz bei Raumtemperatur die folgenden Mengen besonders bewährt:

Menge an Säure [Gew. %]	Beizinhibitor [Gew. %]	Komplexbildner [Gew. %]
5	0,01 - 0,05	0,01-0,05
10	0,01 - 0,1	0,01-0,5
15	0,05 - 0,2	0,01-1
20	0,1 - 0,25	0,01-1

Der pH-Wert der Zusammensetzung wird vom Fachmann je nach dem gewünschten Anwendungszweck bestimmt. Er kann durch die Art und Menge der Säure sowie ggf. weitere Komponenten je nach dem gewünschten Anwendungszweck eingestellt werden.

den. Zur Stabilisierung des pH-Wertes können auch geeignete Puffersysteme, z.B. Phosphat-Puffer oder Citrat-Puffer eingesetzt werden. Im Regelfalle beträgt der pH-Wert 0 bis weniger als 7, bevorzugt 6,5 bis 2 und besonders bevorzugt 3 bis 6.

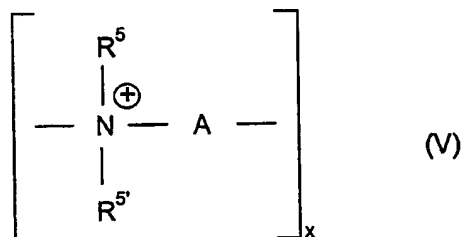
Besonders bevorzugt zur Ausführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist eine Zubereitung, welche

- (a) 60 bis 99,97 Gew. % einer Mischung aus Wasser und mindestens einer Säure,
- (b) 0,01 bis 2 Gew. % mindestens eines der besagten Alkinalkoxylate,
- (c) 0,01 bis 20 Gew. % mindestens einer oberflächenaktiven Substanz, sowie
- 10 (d) 0,01 bis 10 Gew. % mindestens eines der besagten chelatbildenden Komplexbildner umfasst.

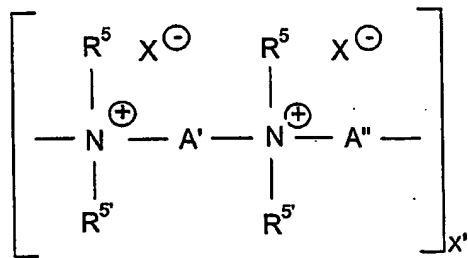
Ganz besonders bevorzugt betragen die Mengen: (a) 70 bis 98,9 Gew. %, (b) 0,1 bis 2 Gew. %, (c) 0,5 bis 15 Gew. %, sowie (d) 0,5 bis 10 Gew. %.

15

In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die erfindungsgemäß eingesetzten Beizinhibitoren zusammen mit wasserlöslich kationischen, stickstoffhaltigen Polymeren (V) eingesetzt, welche quaternisierte Ammoniumgruppen



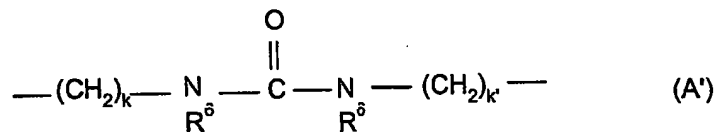
- 20 aufweisen, wobei R^5 bzw. $\text{R}^{5'}$ gleich oder verschieden sind und für einen gesättigten oder ungesättigten, substituierten oder unsubstituierten aliphatischen Rest, einen gesättigten oder ungesättigten, substituierten oder unsubstituierten alicyclischen Rest oder einen substituierten oder unsubstituierten araliphatischen Rest stehen. Bei den die Ammoniumgruppen verbindenden Gruppen A handelt es sich um
 - 25 Kohlenwasserstoffgruppen, insbesondere um Alkylengruppen in die auch noch weitere funktionelle Gruppen und/oder Heteroatome eingebaut sein können. Beispielsweise können nicht benachbarte Gruppen durch -O-Atome oder N-Atome ersetzt sein. Geeignete funktionelle Gruppen sind insbesondere Harnstoffgruppen --NC--CO--NH-- . X wird vom Fachmann je nach den gewünschten Eigenschaften gewählt. Besonders gut
 - 30 geeignete Polymere weisen üblicherweise ein Molekulargewicht von 1000 – 100000 g/mol, bevorzugt 1500 – 50000 g/mol und besonders bevorzugt 2000 – 20000 g/mol auf.
- Bevorzugt handelt es sich bei den kationischen Polymeren V um eines, welches zwei verschiedene verbindende Gruppen A' und A'' aufweist.



Die Reste A' bzw. A'' können dabei – wie gezeigt – bevorzugt alternierend angeordnet sein, sie können aber auch prinzipiell in beliebiger Abfolge und Anzahl im Polymer vorkommen.

5

Bei der Gruppe A' handelt es sich um eine Gruppe, welche Alkyleneinheiten und Harnstoffeinheiten aufweist:



10

k und k' stehen hierbei unabhängig voneinander für eine natürliche Zahl von 1 bis 5, bevorzugt 2 oder 3. R⁶ und R^{6'} stehen unabhängig voneinander für H oder einen geradkettigen oder verzweigten Alkylrest mit 1 bis 12 C-Atomen. Bevorzugt werden R⁶ bzw. R^{6'} ausgewählt aus der Gruppe von H, -CH₃ oder -C₂H₅, besonders bevorzugt handelt es sich bei R⁶ bzw. R^{6'} um H.

15

Bei der Gruppe A'' handelt es sich um eine geradkettige oder verzweigte Alkylengruppe mit 2 – 20 C-Atomen. Die Gruppe kann durch Gruppen wie -OH oder =O substituiert sein. Weiterhin können auch nicht benachbarte, nicht endständige C-Atome durch ein oder mehrere, gleichartig oder verschiedene Heteroatome wie O, S und/oder N substituiert sein. Bevorzugt sind O-substituierte Reste.

20

Bevorzugt handelt es sich bei A'' um Reste der allgemeinen Formel



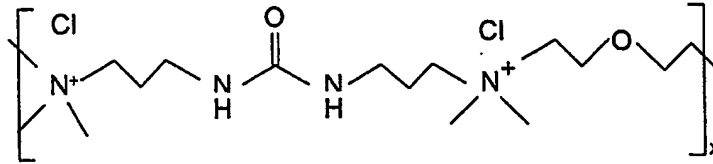
wobei l für eine natürliche Zahl von 1 bis 3 steht. Besonders bevorzugt handelt es sich

25

bei A'' um -CH₂CH₂-O-CH₂-CH₂-.

Derartige kationische Polymere, ihre Herstellung und Eigenschaften sind prinzipiell bekannt, insbesondere als kosmetisches Mittel für Haare. Beispielsweise sei auf DE-A 25 21 960 oder DE-A 2 924 230 verwiesen.

Besonders bevorzugt handelt es sich um ein Polymer der allgemeinen Formel VI:



- 5 Die kationischen Polymere werden bevorzugt in den gleichen Mengen eingesetzt wie die Komplexbildner. Selbstverständlich können auch sowohl Komplexbildner und kationische Polymere zusammen mit dem Beizinhibitor eingesetzt werden.

- Die eingesetzte Zubereitung kann je nach dem gewünschten Einsatzzweck auch noch
10 weitere Komponenten bzw. Hilfsmittel umfassen.

- Um das Entfernen von Fetten bei einer Beizentfettung zu verbessern, kann es vorteilhaft sein, der Zusammensetzung geringe Mengen von mit Wasser mischbaren organischen Lösemitteln zuzusetzen. Die Menge optional zugesetzter organischer Lösemittel
15 liegt im Regelfalle bei 0 bis 10 Gew. %. Beispiele geeigneter, mit Wasser mischbarer Lösemittel umfassen Monoalkohole wie Methanol, Ethanol oder Propanol, höhere Alkohole wie Ethylenglykol oder Polyetherpolyole und Etheralkohole wie Butylglykol oder Methoxypropanol.

- 20 Beispiele weiterer Hilfsmittel umfassen beispielsweise Schaumdämpfer wie beispielsweise Polypropoxylate oder Silikonether. Art und Menge zusätzlicher Komponenten oder Hilfsmittel werden vom Fachmann je nach dem gewünschten Verwendungszweck bestimmt. Die Menge optional zugesetzter weiterer Hilfsmittel liegt im Regelfalle bei 0 bis 5 Gew. %.

- 25 Formulierungen zum Phosphatieren umfassen neben den oben genannten Bestandteile Zn-Ionen, Phosphationen sowie ggf. weitere Komponenten wie Fluorid- insbesondere komplexe Fluoride, Beschleuniger wie beispielsweise Nitrit-Ionen oder weitere Metallionen wie Mangan-, Kupfer-, Magnesium- oder Nickelionen. Saure Formulierungen zum Phosphatieren sind beispielsweise in WO 99/32687, DE-A 199 23 084 oder DE-A
30 197 23 084 offenbart.

- Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird die metallische Oberfläche mit der wässrigen Zubereitung in Kontakt gebracht, beispielsweise durch Sprühen, Tauchen oder Aufwalzen. Nach einem Tauchprozess kann man zum Entfernen überschüssiger Behand-
35

lungslösung das Werkstück abtropfen lassen; bei Blechen, Metallfolien oder dergleichen lässt sich überschüssige Behandlungslösung aber beispielsweise auch abquetschen.

- 5 Es können selbstverständlich auch metallische Oberflächen im Inneren von Anlagen behandelt werden. Innenbeläge in Kesseln, Rohrleitungen oder dergleichen können entfernt werden, indem man die Anlage mit der erfindungsgemäß eingesetzten Zubereitung füllt oder damit spült. Die Auflösung von Belägen kann beschleunigt werden, indem man die Zubereitung in der Anlage umpumpt.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren kann optional noch einen oder mehrere Vorbehandlungsschritte umfassen. Beispielsweise kann die metallische Oberfläche vor dem Beizen mit der erfindungsgemäß eingesetzten Zubereitung gereinigt werden, z.B. um Fette oder Öle zu entfernen. Dies ist insbesondere bei einer Phosphatierung regelmäßig

- 15 empfehlenswert.

- Weiterhin kann das Verfahren optional Nachbehandlungsschritte umfassen. Zu nennen sind hier insbesondere Spülschritte, bei denen die behandelte Oberfläche mit geeigneten Reinigungsflüssigkeiten, insbesondere Wasser, nachgespült wird, um beispielsweise Reste der erfindungsgemäß eingesetzten Zubereitung von der Oberfläche zu entfernen.

- 20 Es kann sich auch um sogenannte „No-rinse“ Prozesse handeln, bei der die Behandlungslösung unmittelbar nach dem Aufbringen ohne Abspülen direkt in einem Trockener eingetrocknet wird.

- Die Behandlung kann diskontinuierlich oder kontinuierlich erfolgen. Ein kontinuierliches Verfahren eignet sich insbesondere zum Behandeln von Bandmetallen. Das Metallband wird hierbei durch eine Wanne oder eine Sprühvorrichtung sowie optional durch
30 weitere Vor- oder Nachbehandlungsstationen gefahren.

- Temperatur und Zeitdauer der Behandlung werden vom Fachmann je nach dem gewünschten Anwendungszweck festgelegt. Höhere Temperatur beschleunigt einerseits den Beizangriff auf zu lösende Schichten, andererseits aber auch genauso den Beizangriff auf das Metall selbst. Im allgemeinen liegt die Temperatur der Behandlung bei
35 20 bis 80°C, ohne dass die Erfindung damit auf diesen Bereich beschränkt sein soll. Die Behandlungsdauer kann bei 1 s bis zu mehreren Stunden liegen. Üblicherweise ist die Behandlungsdauer bei höheren Temperaturen kürzer als bei tieferen Temperaturen.

40

Beim Beizen von Stahlbändern hat sich eine Temperatur von 60 bis 80°C, beispielsweise 70°C, bei Kontaktzeiten von 1 bis 10 s besonders bewährt. Für Stahlbänder eignen sich insbesondere schwefel- oder salzsaure Beizen.

- 5 Beim erfindungsgemäßen Verfahren wird der Beizangriff auf das Metall deutlich stärker inhibiert, als dies unter Verwendung von nicht alkoxylierten Beizinhibitoren der Fall ist. Komplexbildner wirken synergistisch mit den alkoxylierten Beizinhibitoren zusammen und vermindern den Beizangriff nochmals deutlich.
- 10 In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform der Erfindung kann die saure, wässrige Zusammensetzung als Feuchtmittel für den Offsetdruck eingesetzt werden. Die in der Formulierung enthaltenen ethoxylierten Alkinole verhindern vorteilhaft unerwünschte Korrosion an Druckmaschine und Druckplatten. Als Säuren für diese Anwendung sind insbesondere Phosphorsäure oder organische Säuren wie beispielsweise Bernsteinsäure geeignet, üblicherweise als Komponenten eines Puffersystems.
- 15

Als weitere Komponenten für diese Anwendung können die üblichen, dem Fachmann bekannten Additive eingesetzt werden. Beispiele umfassen Alkohole wie Glycerin, hydrophile Polymere wie Gummi Arabicum oder Cellulose-Derivate, oberflächenaktive

- 20 Substanzen und Biozide.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung näher illustrieren:

Verwendete Abkürzungen:

- 25
- | | |
|----------------|--|
| PA: | Propargylalkohol |
| BDA: | 2-Butin-1,4-diol |
| EO: | Ethylenoxid |
| PO: | Propylenoxid |
| 30 PA – n EO: | Propargylalkohol, mit durchschnittlich n Ethylenoxideinheiten ethoxyliert |
| PA – n PO: | Propargylalkohol, mit durchschnittlich n Propylenoxideinheiten propoxyliert |
| BDA – n EO: | 2-Butin-1,4-diol, mit durchschnittlich n Ethylenoxideinheiten ethoxyliert |
| 35 BDA – n PO: | 2-Butin-1,4-diol, mit durchschnittlich n Propylen-oxideinheiten propoxyliert |

Herstellung der Beizinhibitoren:

Die Herstellung der für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten alkoxylierten erfolgte in Anlehnung an die in DE-A 22 41 155 offenbarte Vorschrift.

Im Folgenden wird die Herstellung eines Ethylenoxidadduktes ausgehend von Propargylalkohol exemplarisch dargestellt.

Ethoxylierter Propargylalkohol (PA – 2 EO)

In einem 6l Druckreaktor mit Ankerrührer, Temperaturkontrolle und Stickstoffeinleitung, werden 1200 g Propargylalkohol mit 24g Triphenylphosphin und mit 2 Äquivalenten Ethylen- bzw. Propylenoxid innerhalb von 12h unter Stickstoffatmosphäre zwischen 55-65°C umgesetzt.

Eingesetzte Zubereitungen:

Für die Beispiele wurden die folgenden Lösungen eingesetzt:

20 Reiniger

Lösungen 1 bis 3

Es wurden jeweils Lösungen aus Korrosionsinhibitor (falls vorhanden) sowie Komplexbildner (falls vorhanden) in Wasser angesetzt. Die Mengen von Korrosionsinhibitor sowie Komplexbildner sind jeweils in den Tabellen 1 bis 4 angegeben. Der pH-Wert wurde jeweils mit einer Säure eingestellt. Die Gesamtmenge betrug jeweils 100 g.

30	Lösung 1	mit 15%iger HCl auf pH 3,5 eingestellt
	Lösung 2	mit konz. H ₂ SO ₄ auf pH 1 eingestellt
	Lösung 3	mit konz. H ₃ PO ₄ auf pH 3,5 eingestellt

Beizentfetter**Lösung 4**

1 g

3 g

0,2 g

50 g

45,8 g

Wassergehalt:

Gehalt Wasser + Säure:

Beizinhibitor (gemäß Tabelle 5)

nichtionisches Tensid: gesättigter

C₁₃-Oxoalkohol, ethoxyliert, durchschnittlich 8 EO-Einheiten

anionisches Tensid: Saurer Phosphorsäureester eines Fettalkoholalkoxylates

HCl konz. (37% HCl)

Wasser

77,3 %

95,8 %

Lösung 4a

wie Lösung 4, zusätzlich 0,2 Gew. % Methylglycindiessigsäure, (0,2 Gew.% Wasser weniger)

Lösung 5

1 g

3 g

3 g

0,5 g

50 g

42,5 g

Wassergehalt:

Gehalt Wasser + Säure:

Beizinhibitor (gemäß Tabelle 5)

nichtionisches Tensid: gesättigter

C₁₃-Oxoalkohol, ethoxyliert, durchschnittlich 8 EO-Einheiten

3-Nitrobenzolsulfonsäure

Alkylphenoletersulfat, Na-Salz, 40%ig

HCl konz. (37% HCl)

Wasser

74,3 %

92,8 %

Lösung 6	2 g	Beizinhibitor (gemäß Tabelle 5)
	0,5 g	nichtionisches Tensid: Oleylamin, ethoxyliert, durchschnittlich 12 EO-Einheiten
	0,5 g	nichtionisches Tensid: gesättigter C ₁₃ -Oxoalkohol, ethoxyliert, durchschnittlich 8 EO-Einheiten
	25 g	H ₂ SO ₄ konz. (96%)
	72 g	Wasser
	Wassergehalt:	73 %
	Gehalt Wasser + Säure:	97 %

Saure Entroster

Lösung 7	1 g	Beizinhibitor (gemäß Tabelle 5)
	12 g	nichtionisches Tensid: gesättigter C ₁₃₋₁₅ -Oxoalkohol, ethoxyliert, durchschnittlich 8 EO-Einheiten
	5 g	Dodecylbenzolsulfonsäure
	40 g	H ₃ PO ₄ konz. (85%)
	42 g	Wasser
	Wassergehalt:	48 %
	Gehalt Wasser + Säure:	82 %

Lösung 7a wie Lösung 7, zusätzlich 0,2 Gew. % Methylglycindiessigsäure, (0,2 Gew.% Wasser weniger)

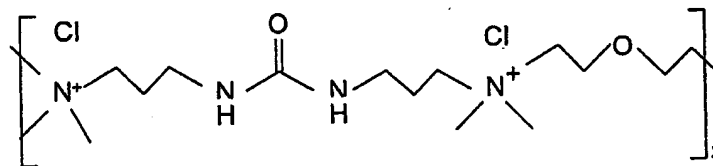
Saure Reiniger

Lösung 8	5 g	Beizinhibitor (gemäß Tabelle 5)
	8 g	nichtionisches Tensid: gesättigter C ₁₃ -Oxoalkohol, ethoxyliert, durchschnittlich 12 EO-Einheiten
	50 g	H ₃ PO ₄ konz. (85%)
	37 g	Wasser
	Wassergehalt:	44,5 %
	Gehalt Wasser + Säure:	87 %

Polymere Komplexbildner und kationische Polymere als Zusatzstoffe

- Es wurden jeweils 0,5%ige Lösungen aus Korrosionsinhibitor (falls vorhanden) sowie 0,25%ige Lösungen von Komplexbildner (falls vorhanden) in Wasser angesetzt. Die Gesamtmenge betrug jeweils 100 g.

Lösung 9	0,5 g Beizinhibitor mit konz. H_2SO_4 auf pH 1 eingestellt und mit 50 g/l Fe(II)-sulfat gelöst.
Lösung 10	Wie Lösung 9, zusätzlich 0,25 Gew.-% Methylglycindiessigsäure
Lösung 11	Wie Lösung 9, zusätzlich 0,25 Gew.-% eines polymeren Komplexbildners (Polyethylenimin, modifiziert mit Essigsäure-Gruppen, Na-Salz)
Lösung 12	Wie Lösung 9, zusätzlich 0,25 Gew.-% eines kationischen Polymers der allgemeinen Formel



Allgemeine Versuchsvorschrift:

10 1. Messprinzip:

Definierte Prüfbleche aus St 1.0037, Al 99,9 oder Zn 99,8 werden jeweils in eine konstante Prüflösung (siehe Lösungen 1-7) für 1h bzw. 24h bei Raumtemperatur eingetaucht und der flächenbezogene Massenverlust mittels Differenzwägung gravimetrisch bestimmt.

15

Die Vorbereitung bzw. Reinigung der Bleche erfolgt nach ISO 8407 materialspezifisch und ist hier für St1.0037 explizit aufgeführt.

20 2. Vorbereitung der Bleche:

Entfettung: In einer Kunststoffwanne mit zwei flächigen Elektroden (Edelstahl oder Graphit), die größer als das Prüfblech sind wird eine Lösung des Entfettungsbads folgender Zusammensetzung eingesetzt:

25

- 20 g NaOH
22 g Na_2CO_3
16 g $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
1 g Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA)
5 0,5 g nichtionisches Tensid: Alkylphenol, ethoxyliert, durchschnittlich
10 EO-Einheiten in ca. 940 ml VE-Wasser.

10 Dabei wird NaOH, Na_2CO_3 und Na_3PO_4 in VE-Wasser nacheinander unter Rühren gelöst. Parallel wird EDTA und das Tensid getrennt in VE-Wasser vorgelöst, wobei dies bei der Tensidlösung bei einer Temperatur von 50°C erfolgt. Die Lösungen von EDTA und Tensid werden anschließend zu der Natronlauge-Lösung in einem Messzylinder gegeben und nach Abkühlen mit VE-Wasser auf 1000 ml aufgefüllt.

15 *Entrostung:* In einer Kunststoffwanne mit zwei flächigen Elektroden, die größer als das Prüfblech sind wird eine Lösung des Entrostungsbadts folgender Zusammensetzung eingesetzt: 100 g Diammoniumcitrat in 1000 ml Wasser

20 Ein Stahlblech der Größe 50 mm x 20 mm x 1 mm wird mit einem Papierlappen abgewischt und bei 10 Volt in das Entfettungsbad zwischen den Elektroden eingetaucht und als Kathode geschaltet. Die Spannung wird so justiert, dass der Strom 1A beträgt. Nach zehn Sekunden wird das Stahlblech herausgenommen und fünf Sekunden unter fließendem Wasser gespült.

25 Das Stahlblech wird bei 10 V in das Entrostungsbad zwischen den Elektroden eingetaucht und als Kathode geschaltet. Die Spannung wird so justiert, dass der Strom 1A beträgt. Nach drei Minuten wird das Stahlblech herausgenommen und fünf Sekunden unter fließendem VE-Wasser gespült, mit Luft abgeblasen und unmittelbar zur Prüfung eingesetzt.

30 3. Beiztests

Das Metallblech der Größe 50 mm x 20 mm x 1 mm wird elektrolytisch entfettet und entrostet.

35 Mit der Analysenwaage wird die Anfangsmasse bestimmt. Das Metallblech wird unmittelbar nach der Wägung verwendet. Das vorbereitete Metallblech wird schräg in eine 200ml Glasflasche mit Prüflösung gestellt. Der Winkel zwischen Stahlblech und Boden beträgt 35°. Die Glasflasche wird fest verschlossen und bei Raumtemperatur gelagert. Während der Lagerung wird die Glasflasche alle
40 6h einmal kurz geschüttelt.

Das Metallblech wird aus der Lösung genommen, mit VE-Wasser abgespült, mit Stahlwolle abgebürstet, mit VE-Wasser abgespült und mit Luft trocken geblasen. Anschließend wird die Masse bestimmt.

- 5 Der gravimetrische Beiztest wird als Zehnfachbestimmung durchgeführt und der Mittelwert gebildet.

Parallel zu dem Test wurde eine Zehnfachbestimmung ohne Beizinhibitor und mit But-2-in-1,4-diol bzw. Propagylalkohol als Beizinhibitor durchgeführt.

10

4. Auswertung der Ergebnisse

- 15 Für jedes Metallblech wird die Differenz zwischen erster und zweiter Wägung in mg/cm^2 notiert (Δm_{Probe}). Zusätzlich kann die Effizienz E des Wirkstoffs angegeben werden, durch die der Masseverlust Δm_{Probe} in Bezug zum Masseverlust beim Korrosionstest ohne Inhibitor Δm_0 gesetzt wird. Es gilt

$$E = (\Delta m_0 - \Delta m_{\text{Probe}}) / \Delta m_0$$

- 20 Ein max. Inhibierungseffizienz kann demzufolge 1 (kein Metallabtrag), 0 (in VE-Wasser) betragen, sie kann aber auch < 0 sein, falls die Additivierung zu einer beschleunigten Korrosion führt.

Beispiele:

25

Tests ohne Komplexbildner

Beispiele 1 bis 8, Vergleichsbeispiele 1 bis 3

- 30 Für die Versuche wurde Lösung 1 eingesetzt (HCl , pH 3,5). Der flächenbezogene Metallabtrag bei 30°C nach 1h bzw. 24 h sowie die Inhibierungseffizienz E wurde für Bleche aus Stahl 1.0037 gemäß der oben allgemein beschriebenen Methode bestimmt. Es wurden die in Tabelle 1 angegebenen Beizinhibitoren in den angegebenen Mengen eingesetzt. Ein Komplexbildner war bei diesen Versuchen nicht zugegeben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

35

Beispiele 9 und 10, Vergleichsbeispiele 4 und 5

- 40 Für die Versuche wurde Lösung 2 eingesetzt (H_2SO_4 , pH 1). Der flächenbezogene Metallabtrag bei 30°C nach 1h bzw. 24 h sowie die Inhibierungseffizienz E wurde für Bleche aus Stahl 1.0037 gemäß der oben allgemein beschriebenen Methode bestimmt. Es wurden die in Tabelle 2 angegebenen Beizinhibitoren in den angegebenen Mengen

eingesetzt. Ein Komplexbildner war bei diesen Versuchen nicht zugegeben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Synergistische Mischung mit Komplexbildner

5

Beispiele 11 bis 18, Vergleichsbeispiele 6 und 7

10 Für die Versuche wurde Lösung 1 eingesetzt (HCl, pH 3,5). Die Inhibierungseffizienz E wurde für Bleche aus Stahl 1.0037 gemäß der oben allgemein beschriebenen Methode bei Raumtemperatur nach 1h bestimmt. Es wurden die in Tabelle 3 angegebenen Beizinhibitoren und Komplexbildner in den angegebenen Mengen eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Beispiele 19 bis 30, Vergleichsbeispiele 8 bis 10

15

Für die Versuche wurde Lösung 3 eingesetzt (HCl, pH 3,5). Die Inhibierungseffizienz E wurde für Bleche aus Stahl 1.0037 gemäß der oben allgemein beschriebenen Methode bei Raumtemperatur nach 1 h bestimmt. Es wurden die in Tabelle 4 angegebenen Beizinhibitoren und Komplexbildner in den angegebenen Mengen eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

20

Beispiele 31 bis 42, Vergleichsbeispiele 11 bis 15

25 Für die Versuche wurden die Lösungen 4 bis 8 eingesetzt (siehe oben). Die Inhibierungseffizienz E wurde für Bleche aus Stahl 1.0037 gemäß der oben allgemein beschriebenen Methode bei Raumtemperatur nach 1 h bestimmt. Es wurden die in Tabelle 5 angegebenen Beizinhibitoren und Komplexbildner in den angegebenen Mengen eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 zusammengefasst.

Tabelle 1: Test mit Lösung 1 (HCl, pH 3,5)

Nr.	Beizinhibitor	Menge [Gew. %]	Metallabtrag bei 30 °C [mg]		Inhibierungseffizienz E [%] nach 1 h
			Nach 1 h	Nach 24 h	
Vergleichsbeispiel 1	-	-	60	> 80	0
Vergleichsbeispiel 2	BDA	5	10	42	83
Beispiel 1	BDA - 2 EO	5	8	35	86
Beispiel 2	BDA - 2 PO	5	7	33	88
Vergleichsbeispiel 3	PA	5	16	68	73
Beispiel 4	PA - 2 PO	0,5	12	55	80
Beispiel 5	PA - 2 PO	1	8	25	86
Beispiel 6	PA - 2 PO	5	2	16	97
Beispiel 7	PA - 7 EO	5	14	65	77
Beispiel 8	PA - 2 EO	5	3	18	95

Tabelle 2: Test mit Lösung 2 (H₂SO₄, pH 1)

Nr.	Beizinhibitor	Menge [Gew. %]	Metallabtrag bei 30 °C [g]		Inhibierungseffizienz E [%] nach 1 h
			Nach 1 h	Nach 24 h	
Vergleichsbeispiel 4	-	-	1,2	> 5	0
Vergleichsbeispiel 5	BDA	2	0,4	1,5	67
Beispiel 9	BDA - 2 EO	1	0,3	1,2	75
Beispiel 10	BDA - 2 PO	1	0,2	0,9	83

Tabelle 3: Tests mit Lösung 1 (HCl, pH 3,5)

Nr.	Beizinhibitor		Komplexbildner		Inhibierungseffizienz E [%] nach 1 h
	Art	Menge [Gew. %]	Art	Menge [Gew. %]	
Vergleichsbeispiel 6	-	-	Nitritotriessigsäure	1	- 60
Beispiel 11	PA - 2 PO	0,5	-	-	44
Beispiel 12	PA - 2 PO	0,5	Nitritotriessigsäure	1	70
Beispiel 13	PA - 2 EO	0,5	-	-	8
Beispiel 14	PA - 2 EO	0,5	Nitritotriessigsäure	1	50
Vergleichsbeispiel 7	-	-	EDTA	1	- 40
Beispiel 15	PA - 2 PO	0,5	-	-	44
Beispiel 16	PA - 2 PO	0,5	EDTA	1	70
Beispiel 17	PA - 2 EO	0,5	-	-	8
Beispiel 18	PA - 2 EO	0,5	EDTA	1	70

Tabelle 4: Tests mit Lösung 3 (H_3PO_4 , pH 3,5)

Nr.	Beizinhibitor		Komplexbildner		Inhibierungseffizienz E [%] nach 1 h
	Art	Menge [Gew. %]	Art	Menge [Gew. %]	
Vergleichsbeispiel 8	-	-	Methylglycindiessigsäure	1	- 35
Beispiel 19	PA - 2 PO	0,5	-	-	44
Beispiel 20	PA - 2 PO	0,5	Methylglycindiessigsäure	1	71
Beispiel 21	PA - 2 EO	0,5	-	-	8
Beispiel 22	PA - 2 EO	0,5	Methylglycindiessigsäure	1	35
Vergleichsbeispiel 9	-	-	Nitrilotriessigsäure	1	- 16
Beispiel 23	PA - 2 PO	0,5	-	-	44
Beispiel 24	PA - 2 PO	0,5	Nitrilotriessigsäure	1	71
Beispiel 25	PA - 2 EO	0,5	-	-	8
Beispiel 26	PA - 2 EO	0,5	Nitrilotriessigsäure	1	29
Vergleichsbeispiel 10	-	-	EDTA	1	- 27
Beispiel 27	PA - 2 PO	0,5	-	-	44
Beispiel 28	PA - 2 PO	0,5	EDTA	1	48
Beispiel 29	PA - 2 EO	0,5	-	-	8
Beispiel 30	PA - 2 EO	0,5	EDTA	1	48

Tabelle 5: Test verschiedener Reiniger-, Beiz- oder Entkalkungsformulierungen

Beispiel Nr.	Lösung Nr.	Beizinhibitor	Komplexbildner		Metallabtrag bei 30°C [mg]
			Art	Menge [Gew.]	
Vergleichsbeispiel 11	4	BDA			0,015
Beispiel 31	4	PA - 2PO	-	-	0,005
Beispiel 32	4a	PA - 2PO	Methylglycindiessigsäure	0,2	0,003
Beispiel 33	4	PA - 2EO	-	-	0,012
Vergleichsbeispiel 12	5	BDA	-	-	0,480
Beispiel 34	5	PA - 2PO	-	-	0,068
Beispiel 35	5	PA - 2EO	-	-	0,195
Vergleichsbeispiel 13	6	BDA	-	-	0,105
Beispiel 36	6	PA - 2PO	-	-	0,010
Beispiel 37	6	PA - 2EO	-	-	0,090
Vergleichsbeispiel 14	7	BDA	-	-	0,015
Beispiel 38	7	PA - 2PO	-	-	0,090
Beispiel 39	7a	PA - 2PO	Methylglycindiessigsäure	0,2	0,075
Beispiel 40	7	PA - 2EO			0,110
Vergleichsbeispiel 15	8	BDA	-	-	1,710
Beispiel 41	8	PA - 2PO	-	-	0,613
Beispiel 42	8	PA - 2EO	-	-	0,620

Tabelle 6: Test mit Lösung 9 (H₂SO₄, pH 1), Vergleich verschiedener Additive

	Beizinhibitor PA-2-PO	Art des Additivs	Menge Additiv [Gew. %]	Metallabtrag bei 50°C Einwirkungsdauer 15 min	Inhibierungseffizienz E [%]
Vergleichsbeispiel 16	0,5	-	-	0,03	96
Vergleichsbeispiel 17	-	Kationisches Polymer	0,5	0,045	80
Beispiel 43	0,5	Kationisches Polymer	0,5	0,011	>99
Beispiel 44	0,5	Polymerer Komplexbildner	0,25	0,010	>99

Die Beispiele belegen, dass die erfindungsgemäß eingesetzten, alkoxylierten Beizinhibitoren erheblich besser inhibieren als Propargylalkohol oder Butindiol. Somit wurde nicht nur ein in ökologischer Hinsicht weniger bedenklicher Ersatz bereitgestellt, sondern sogar ein Ersatz mit besserer Wirkung. Dies gilt insbesondere für Stahloberflächen.

Darüber hinaus wirken sie überraschenderweise mit Komplexbildnern auf synergistische Art und Weise zusammen. Während der Komplexbildner alleine eingesetzt die Auflösung des Metalls sogar noch beschleunigt, bewirkt die Kombination aus Komplexbildner und Beizinhibitor noch eine stärkere Inhibierung als mit dem Beizinhibitor alleine.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Beizen metallischer Oberflächen durch Behandlung der metallischen Oberfläche mit einer sauren wässrigen Zubereitung, welche mindestens eine Säure, einen Beizinhibitor sowie optional weitere Zusatzstoffe umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zubereitung mindestens die folgenden Komponenten umfasst:
- (a) 60 bis 99,99 Gew. % einer Mischung aus Wasser und mindestens einer Säure,
- (b) 0,01 bis 2 Gew. % mindestens eines Alkinalkoxylates der allgemeinen Formel
- $$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CHR}^1-\text{O})_n\text{H}$$
- oder
- $$\text{H}-(\text{O}-\text{CHR}^1-\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CHR}^1-\text{O})_n\text{H},$$
- wobei die Reste R^1 jeweils unabhängig voneinander für H oder Methyl und die Indices n und n' unabhängig voneinander für 1 bis 10 stehen,
- (c) 0 bis 38 Gew. % eines oder mehrerer Zusatz- und/oder Hilfsstoffe.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Indices n und n' unabhängig voneinander für 1 bis 3 stehen
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung weiterhin 0,01 bis 20 Gew. % mindestens einer oberflächenaktiven Substanz umfasst.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung weiterhin 0,01 bis 10 Gew. % mindestens eines wasserlöslichen, saure Gruppen umfassenden, mindestens zweizähligen, chelatbildenden Komplexbildners umfasst.
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Gewichtsverhältnis von Komplexbildner zum Beizinhibitor 5:1 bis 1:10 beträgt

6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 – 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung weiterhin 0,01 – 10 Gew.-% mindestens eines wasserlöslichen, quaternisierte Ammoniumgruppen umfassenden Polymers umfasst.
- 5 7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge von Wasser und Säure 70 bis 99,99 Gew. % beträgt.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der pH-Wert der Zusammensetzung 3 bis 6 beträgt.
- 10 9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Säure um mindestens eine ausgewählt aus der Gruppe von Salzsäure, Schwefelsäure, Methansulfonsäure oder Phosphorsäure handelt.
- 15 10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der metallischen Oberfläche um die Oberfläche von Eisen, Stahl, Zink, Messing oder Aluminium handelt.
- 20 11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Oberfläche um die Oberfläche eines Bandmetalles handelt.
12. Saure, wässrige Zusammensetzung zum Beizen metallischer Oberflächen, welche mindestens eine Säure, einen Beizinhibitor sowie optional weitere Zusatzstoffe umfasst, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zubereitung mindestens die folgenden Komponenten umfasst:
- 25 (a) 60 bis 99,97 Gew. % einer Mischung aus Wasser und mindestens einer Säure,
- 30 (b) 0,01 bis 2 Gew. % mindestens eines Alkinalkoxylates der allgemeinen Formel
- $$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}(-\text{CH}_2-\text{CHR}^1-\text{O})_n\text{H}$$
- 35 oder
- $$\text{H}(-\text{O}-\text{CHR}^1-\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}(-\text{CH}_2-\text{CHR}^1-\text{O})_{n'}\text{H},$$
- wobei die Reste R^1 jeweils unabhängig voneinander für H oder Methyl und die Indices n und n' unabhängig voneinander für 1 bis 10 stehen,

- (c) 0,01 bis 20 Gew. % mindestens einer oberflächenaktiven Substanz, sowie
- (d) 0,01 bis 10 Gew. % mindestens eines wasserlöslichen, saure Gruppen umfassenden, mindestens zweizähligen, chelatbildenden Komplexbildners und/oder mindestens eines wasserlöslichen, quaternisierte Ammoniumgruppen umfassenden Polymers.
- 5
13. Zusammensetzung gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die wässrige Zubereitung die folgende Zusammensetzung aufweist:
- 10
- (a) 70 bis 98,9 Gew. % einer Mischung aus Wasser und mindestens einer Säure,
- (b) 0,1 bis 2 Gew. % Alkinalkoxylate,
- 15
- (c) 0,5 bis 15 Gew. % oberflächenaktive Substanz, sowie
- (d) 0,5 bis 10 Gew. % chelatbildender Komplexbildner und/oder quaternisierte Ammoniumgruppen umfassendes Polymer.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/010719

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C23G1/06 C23G1/08 C23C22/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C23G C23C C23F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 877 394 C (BASF AG) 21 May 1953 (1953-05-21) page 1, lines 5-13; claim 1; example 1	1-3,7-11
A	DE 744 789 C (IG FARBENINDUSTRIE AG) 25 January 1944 (1944-01-25)	1-3,7-11
X	US 3 030 311 A (OAKES BILLY D) 17 April 1962 (1962-04-17) column 1, lines 45-48; claims 1,2; table I column 2, lines 64-66	1-3,7-11
X	DE 15 21 764 A (GEN ANILINE & FILM CORP) 18 September 1969 (1969-09-18) claims 1-3; example 2	1-3,7-11
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 December 2004

Date of mailing of the international search report

17/12/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Torfs, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/010719

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 215 675 A (FUSIAK FRANK ET AL) 1 June 1993 (1993-06-01) cited in the application table III -----	1-3,7-11
A	US 3 705 106 A (MUZYCZKO THADDEUS M ET AL) 5 December 1972 (1972-12-05) claims 1,7 -----	1,3
A	FR 2 158 664 A (NIVOXAL PROCEDES) 15 June 1973 (1973-06-15) -----	
A	WO 94/04645 A (HENKEL CORP) 3 March 1994 (1994-03-03) -----	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/010719

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 877394	C	21-05-1953	NL 67781 C	
DE 744789	C	25-01-1944	BE 450004 A FR 893407 A NL 63418 C	08-06-1944
US 3030311	A	17-04-1962	US 3077501 A	12-02-1963
DE 1521764	A	18-09-1969	GB 1139940 A US 3401120 A BE 704545 A CH 512505 A CH 535250 A CH 535251 A CH 526574 A CH 507974 A CH 527209 A DE 1521764 A1 DE 1695289 A1 DK 122766 B FR 6946 M FR 1505495 A FR 1544224 A GB 1097490 A NL 6713229 A SE 334889 B SE 334890 B SE 335129 B SE 335130 B SE 313569 B US 3470195 A	15-01-1969 10-09-1968 29-03-1968 15-09-1971 31-03-1973 31-03-1973 15-08-1972 31-05-1971 31-08-1972 18-09-1969 08-04-1971 10-04-1972 12-05-1969 15-12-1967 31-10-1968 03-01-1968 01-04-1968 10-05-1971 10-05-1971 17-05-1971 17-05-1971 18-08-1969 30-09-1969
US 5215675	A	01-06-1993	AU 3598793 A CA 2130178 A1 WO 9318865 A1	21-10-1993 30-09-1993 30-09-1993
US 3705106	A	05-12-1972	US 3632524 A	04-01-1972
FR 2158664	A	15-06-1973	FR 2158664 A5	15-06-1973
WO 9404645	A	03-03-1994	AU 4791593 A MX 9304862 A1 WO 9404645 A1 ZA 9305620 A	15-03-1994 31-01-1995 03-03-1994 07-02-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/010719

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C23G1/06 C23G1/08 C23C22/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C23G C23C C23F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 877 394 C (BASF AG) 21. Mai 1953 (1953-05-21) Seite 1, Zeilen 5-13; Anspruch 1; Beispiel 1	1-3,7-11
A	DE 744 789 C (IG FARBENINDUSTRIE AG) 25. Januar 1944 (1944-01-25)	1-3,7-11
X	US 3 030 311 A (OAKES BILLY D) 17. April 1962 (1962-04-17) Spalte 1, Zeilen 45-48; Ansprüche 1,2; Tabelle I Spalte 2, Zeilen 64-66	1-3,7-11
X	DE 15 21 764 A (GEN ANILINE & FILM CORP) 18. September 1969 (1969-09-18) Ansprüche 1-3; Beispiel 2	1-3,7-11
	-/--	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Dezember 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

17/12/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Torfs, F

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 5 215 675 A (FUSIAK FRANK ET AL) 1. Juni 1993 (1993-06-01) in der Anmeldung erwähnt Tabelle III -----	1-3,7-11
A	US 3 705 106 A (MUZYCZKO THADDEUS M ET AL) 5. Dezember 1972 (1972-12-05) Ansprüche 1,7 -----	1,3
A	FR 2 158 664 A (NIVOXAL PROCEDES) 15. Juni 1973 (1973-06-15) -----	
A	WO 94/04645 A (HENKEL CORP) 3. März 1994 (1994-03-03) -----	

INTERNATIONALER RESEARCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/010719

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 877394	C	21-05-1953	NL	67781 C	
DE 744789	C	25-01-1944	BE	450004 A	08-06-1944
			FR	893407 A	
			NL	63418 C	
US 3030311	A	17-04-1962	US	3077501 A	12-02-1963
DE 1521764	A	18-09-1969	GB	1139940 A	15-01-1969
			US	3401120 A	10-09-1968
			BE	704545 A	29-03-1968
			CH	512505 A	15-09-1971
			CH	535250 A	31-03-1973
			CH	535251 A	31-03-1973
			CH	526574 A	15-08-1972
			CH	507974 A	31-05-1971
			CH	527209 A	31-08-1972
			DE	1521764 A1	18-09-1969
			DE	1695289 A1	08-04-1971
			DK	122766 B	10-04-1972
			FR	6946 M	12-05-1969
			FR	1505495 A	15-12-1967
			FR	1544224 A	31-10-1968
			GB	1097490 A	03-01-1968
			NL	6713229 A	01-04-1968
			SE	334889 B	10-05-1971
			SE	334890 B	10-05-1971
			SE	335129 B	17-05-1971
			SE	335130 B	17-05-1971
			SE	313569 B	18-08-1969
			US	3470195 A	30-09-1969
US 5215675	A	01-06-1993	AU	3598793 A	21-10-1993
			CA	2130178 A1	30-09-1993
			WO	9318865 A1	30-09-1993
US 3705106	A	05-12-1972	US	3632524 A	04-01-1972
FR 2158664	A	15-06-1973	FR	2158664 A5	15-06-1973
WO 9404645	A	03-03-1994	AU	4791593 A	15-03-1994
			MX	9304862 A1	31-01-1995
			WO	9404645 A1	03-03-1994
			ZA	9305620 A	07-02-1994